

I, Ikuzo Tanaka, declare as follows:

1. I am a citizen of Japan residing at 24-5, Mejirodai 4-chome, Hachioji-shi, Tokyo, Japan.

2. To the best of my ability, I translated relevant portions of:

**Japanese Patent Application Laid-Open No. 49-80178**

from Japanese into English and the attached document is a true and accurate abridged English translation thereof.

3. I further declare that all statements made herein are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that willful false statements and the like are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code.

Date: May 23, 2005

*Ikuzo Tanaka*  
Ikuzo Tanaka

ABRIDGED TRANSLATION

Japanese Patent Application Laid-Open No. 49-80178

Laid-Open Date: August 2, 1974

Application No. 47-122278

Filing Date: December 6, 1972

International Classification: Not assigned.

Inventors: Kentaro Yoda, Koichi Matsunami, Hikoichi Nagano, and  
Yoshjo Fujii\*)

Address: 1300-1, Hon-Katata-cho, Otsu-shi, Siga-ken

\*) 493-1, Hon-Katata-cho, Otsu-shi, Shiga-ken

Applicant: TOYOBO CO., LTD.

Address: 8, Hamadori 2-chome, Dojima, Kita-ku, Osaka

Title of the Invention:

METHOD FOR PRODUCING POLYESTER FILM

Problems to be solved by the Invention:

To produce a polyester film excellent not only in mechanical properties but also in transparency, heat resistance and dimensional stability, the polyester film being produced by stretching an unstretched film composed of at least more than 70 mol % of a repeating unit comprising terephthalic acid and 1, 4-butandiol in a molecule at least in one direction, preferably in both longitudinal and latitudinal directions simultaneously.

Solution:

A method for producing a thermoplastic polyester film having at least more than 70 mol % of a repeating unit comprising terephthalic acid and 1, 4-butandiol in a molecule by carrying out stretching of an unstretched polyester film at a temperature ranging from the glass transition

temperature  $T_g$  of the polyester to the melting point minus ( $-$ )  $10^{\circ}\text{C}$ , the temperature further satisfying such a stretching temperature range as calculated by the following formula:

$$T \geq 5000 \sigma - 6400,$$

wherein  $T$  represents a stretching temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ) and  $\sigma$  represents a density of the unstretched film (g/ml), respectively, at a stretch ratio of 1.5 – 5 times in at least one direction.



① 日本国特許庁

## 公開特許公報

① 特開昭 49 - 80178  
④ 公開日 昭49.(1974) 8. 2  
② 特願昭 47 - 122278  
② 出願日 昭47.(1972) 12. 6  
審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号

⑤ 日本分類

6949 37  
7365 48

25(5)K4  
25(1)D32

特許 願 (2) 特記号 : 1  
昭和47年12月15日  
特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1 発明の名称  
ポリエスチレンフィルムの製造法

2 発明者  
住 所 大阪府大阪市本庄区本庄1-1-1番地  
氏 名 佐 田 賢 太 郎 (ほか3名)

3 特許出願人  
郵便番号 100-0001  
住 所 大阪市北区堂島浜通2丁目8番地  
名 称 (株) 東洋紡績株式会社  
代表者 河 崎 邦 夫

4 添付書類の目録  
(1) 明 細 書 1 通  
(2) 図 面 1 通  
(3) 願 書 副 本 1 通

### 明 細 書

1 発明の名称  
ポリエスチレンフィルムの製造法

2 特許請求の範囲  
テレフタル酸と1,4-ブタンジオールより生成された繰返し単位を分子鎖中に少なくとも70モル%以上含有する熱可塑性ポリエスチレンの未延伸フィルムを該ポリマーの2次転移点温度以上、融点より10℃以上低い温度の範囲でかつ

式  $T \geq 5000 \sigma - 6400$

(式中Tは延伸温度℃、 $\sigma$ は未延伸フィルムの密度g/cm<sup>3</sup>を表わす。)

で計算された延伸温度を満たす温度範囲で少なくとも1方向に1.5～5倍延伸することを特徴とするポリエスチレンフィルムの製造法。

3 発明の詳細な説明

本発明は機械的性質が優れ、透明性、耐熱性、寸法安定性の良好なポリエスチレンフィル

ムの製造方法に関し、さらに詳しくはテレフタル酸と1,4-ブタンジオールとから生成された繰返し単位を分子鎖中に少なくとも70モル%以上含有するポリエスチレンからなる未延伸フィルムを少なくとも1方向、好ましくは縦横両方向に同時2軸延伸することを特徴とするポリエスチレンフィルムの製造方法に関する。

テレフタル酸と1,4-ブタンジオールとから得られるポリテトラメチレンテレフタレートは結晶化速度が著しく高く、耐衝撃性の優れた樹脂として射出成型品として注目されている。また、熱可塑性プラスチックの未配向フィルムを延伸することにより膜の強さ、抗張力、衝撃強度、透明性などが改良され、実用的価値の高いフィルムが得られるのは周知の如くである。しかしながらポリテトラメチレンテレフタレートは結晶化速度が著しく高いためにポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリカーボネートなどに比較し

て延伸が極めて困難である。

本発明者等はポリテトラメチレンテレフタレート未延伸フィルム延伸法について鋭意研究した結果、特定の条件で延伸することによつて均一なフィルムが得られることを見出し本発明に到達した。

すなわち、本発明はテレフタル酸と1,4-ブタンジオールより生成された繰返し単位を分子鎖中に少なくとも70モル%以上含有する熱可塑性ポリエステル未延伸フィルムを該ポリマーの2次転移点温度以上、融点より10℃以上低い温度の範囲でかつ

$$\text{式 } T \geq 5000 \rho - 6400$$

(式中Tは延伸温度℃、ρは未延伸フィルムの密度g/cm<sup>3</sup>を表わす。)

で計算された延伸温度の範囲で少なくとも1方向に1.5～5倍延伸することを特徴とするポリエステルフィルムの製造法である。

本発明においていうポリエステルはテレフタル酸と1,4-ブタンジオールとから生成さ

る。本発明において用いる未延伸フィルムの成形は通常のポリエステルフィルム成形法、例えばTダイ法、インフレーション法等によつて行なうことができる。この未延伸フィルムの延伸はフィルムの進行方向におかれた周速の異なる2組以上のロール間で行なうことができ、またフィルムの両端をテンタークリップで把持して加熱されたテンター内で1方向、または縦横の2方向に同時に延伸することができる。さらにインフレーション法の場合は加熱された筒状未延伸フィルムを内部加圧、あるいはマンドレル挿入によつて2軸延伸することができる。

未延伸フィルムを延伸する時の延伸温度は未延伸フィルムの2次転移点温度以上、融点より10℃以上低い温度の範囲で、かつ

$$\text{式 } T \geq 5000 \rho - 6400$$

(式中Tは延伸温度℃、ρは未延伸フィルムの密度g/cm<sup>3</sup>を表わす。)

で計算された延伸温度を満たす温度範囲であ

れた繰返し単位を分子鎖中に少なくとも70モル%以上含有するものである。これらのポリエステル例としてはポリテトラメチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート/ポリテトラメチレンイソフタレート共重合体、ポリテトラメチレンテレフタレート/2,6-ナフタレンジカルボキシレート共重合体、ポリテトラメチレンセバケート/ポリテトラメチレンテレフタレート共重合体、ポリエチレンテレフタレート/ポリテトラメチレンテレフタレート共重合体などがある。その他の共重合成分としてp-ヒドロキシ安息香酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、アジピン酸、1,4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、1,5-プロパンジオールなどがあり、これらの1種以上を用いて合成できる。またこれらのポリエステルに他の重合体、帯電防止剤、滑剤、防曇剤、安定剤、染料、顔料などを含有してもよい。

る。

第1図に融点225℃、2次転移点40℃、密度1.296 g/cm<sup>3</sup>のポリテトラメチレンテレフタレートの未延伸フィルムをテンターを用いて所定温度で縦横両方向に同時に5000%/分の速度で延伸した際の縦方向の延伸応力と延伸倍率との関係を示す。第1図より明らかな如く本発明における延伸温度の許容温度より低い温度であるとフィルムを延伸するのに著しく高い応力が発生し、フィルムは破断し易くまた白濁し易くなり、実用速度で延伸することが困難である。また許容温度より高い温度であるとフィルムの熱劣化が起こり効果的な配向を有するフィルムが得られにくく、フィルムが融着して均一な延伸がむずかしい。

第2図に融点225℃、2次転移点40℃、密度1.296 g/cm<sup>3</sup>のポリテトラメチレンテレフタレートの未延伸フィルムを巾一定にして所定温度で縦方向に10000%/分の速度で3倍延伸して得られたフィルムの延伸方向への配向

係数  $[Nx - (Ny + Nz)/2]$  と延伸温度との関係を示す。配向係数は分子の配向のめやすをいい、配向係数が上昇するにつれ機械的性質もよくなる。ここでいう  $Nx$  は延伸方向の分子の配向、 $Ny$  は延伸方向に対して直角方向の分子の配向、 $Nz$  は厚み方向の分子の配向である。第2図から明らかな如く当該未延伸フィルムの融点より10℃低い温度(215℃)以上では延伸によつて有効な配向が付与できない。ここで、延伸温度は未延伸フィルムの密度に大きく影響し、密度の上昇に伴い延伸温度を高くする必要があることが見出された。即ち、未延伸フィルムの密度と延伸温度の関係は次の要件を満足する必要がある。

$$\text{式} \quad T \geq 5000 \rho - 6400$$

(式中  $T$  は延伸温度℃、 $\rho$  は未延伸フィルムの密度  $g/cm^3$  を表わす。)

で計算される。さもないとフィルムは破断したり白化したりして均一に延伸することが困難である。

以上の如き本発明の方法によれば、極めて容易に透明性の高い、優れた機械的性質、電気的性質、耐熱性、耐候性、寸法安定性を有するポリエステルフィルムを得ることができ、この特性を利用して食料品、機械類、繊維類等の包装をはじめ、テープ、写真フィルムベース、金属蒸着された熱線遮断フィルムなど種々の用途に使用できる。

以下実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお実施例中の測定値は次の方法によつて測定した。

#### (1) 比 粘 度

フェノール/テトラクロルエタン=60/40(重量比)の混合溶媒を用い、0.250 g/100ml、30℃にて測定した。

#### (2) 融 点

加熱板付偏光顕微鏡を用いて、結晶の偏光が消失する温度を測定し融点とした。昇温速度は20℃/分とした。

延伸速度は少なくとも500%/分以上1,000,000%/分以下が好ましく、延伸倍率は5倍以下であり、好ましくは1.5~4倍である。フィルムの延伸倍率が1.5倍未満であると、延伸フィルムに延伸痕、厚み不同を生じ易く、充分な配向をフィルムに付与することが困難となる。また延伸倍率が5倍を越えるとフィルムの破断が起こり易い。

このようにして得られた延伸フィルムはそのままでも良好な性質を示すが、フィルムに熱的寸法安定性をさらに付与する必要がある場合には前記フィルムの延伸温度以上、融点より5℃以上低い温度の範囲の温度で熱処理してもよい。熱処理中フィルムは緊張状態あるいは一定量の弛緩を与えた状態、さらに両者を組合せた状態のいずれも使用できる。この熱処理によつてフィルムの結晶化度が増加し、延伸過程で生じたフィルムの歪が除去され、フィルムの機械的性質、寸法安定性等が良好になる。

#### (3) 2次転移点

東洋潤滑油製レオバイプロンDDV-II-B型を用いて20℃/分の昇温速度で測定した。

#### (4) 密 度

ASTM-D1505-63Tに基づいて25℃にて測定した。

#### (5) 屈 折 率

ASTM-D543-50 に準じてアッペ屈折計により、縦方向  $Nx$ 、横方向  $Ny$ 、厚さ方向  $Nz$  の屈折率を30℃にて測定した。

#### (6) 配 向 係 数

屈折率の値から次式により算出した。

$$\text{配向係数} = Nx - \frac{Ny + Nz}{2}$$

#### (7) 透 明 度

ASTM-D1003-61 法に基づいて測定した。

#### (8) 降伏強度、降伏伸び、破断強度、破断伸び

ASTM-D882-64T 法により20℃で測

定した。

(9) 耐折強度

JIS-P8118 法に基づいて荷重 1 kg で測定した。

(10) 衝撃強度

東洋精機製作所製フィルムインパクトアスターを用いて 30℃ で測定した。

(11) 引張伝播抵抗

ASTM-D1938-62T 法により 30℃ で測定した。

(12) 沸水収縮率

長さ 55 mm、巾 10 mm の試料に 50 mm のマークをつけ、試料を沸水中に 30 分間浸漬し、加熱前後のマーク間距離の変化  $\Delta L$  より次式により算出した。

$$\text{収縮率} = \frac{\Delta L}{50} \times 100\%$$

(13) 酸素透過係数

理化精機工業製二連式ガス透過率測定器を用い、ASTM-D1434-58 に準じた

方法で 30℃ にて測定した。

(14) 透湿度

JIS-Z0208 に準じて測定した。

実施例 1

比粘度 1.06、融点 225℃、2 次転移点 40℃ のポリテトラメチレンテレフタレートに 265℃ で溶融して T ダイより 5.5℃ の冷却ロール上に押出し、厚さ 80 μ、密度 1.296、透明度 88.6% の未延伸フィルムを得た。このフィルムをテンターを用いて延伸温度 150℃、延伸速度 5000%/分、延伸倍率は縦横各 5.0 倍の条件で同時 2 軸延伸した。引続きフィルムをクリップで把持したまま 300℃ で 20 秒間熱処理して均一なフィルムを得た。得られたフィルムの物性を未延伸フィルムの物性と比較して第 1 表に示す。第 1 表より明らかなどく延伸によつて機械的性質が著しく向上している。

第 1 表

項目	延伸フィルム	未延伸フィルム
厚さ $\mu$	12.3	75.8
透明度 %	99.0	88.6
密度 $g/cm^3$	1.3120	1.2880
屈折率 $n_D^{20}$	$n_x$	1.5056
	$n_y$	1.5063
	$n_z$	1.5283
降伏強度 $kg/cm^2$	5.6	3.6
降伏伸び %	3.4	3.1
破断強度 $kg/cm^2$	16.5	6.4
破断伸び %	164	465
衝撃強度 $kg\cdot cm$	7.4	3.0
耐折強度 回	$1.23 \times 10^4$	$4.5 \times 10^4$

実施例 2

比粘度 1.3、融点 225℃、2 次転移点 40℃ のポリテトラメチレンテレフタレートに 265℃ で溶融して T ダイより 5.5℃ の冷却ロール上に押出し、厚さ 100 μ、密度 1.297 の未延伸フィルムを得た。このフィルムをテンターで縦、横両方向に同時 2 軸延伸した。

延伸条件を変えることによりフィルムの延伸状況が異なつた。第 2 表に延伸条件と延伸状況を示す。第 2 表から延伸温度は 40~215℃ が適当であることが明らかである。

第 2 表

延伸温度 (℃)	延伸倍率 (倍)	延伸速度 (%/分)	延伸状況
20	2.0	30,000	破断
20	2.0	5,000	破断
20	2.0	500	破断
40	3.0	10,000	均一延伸
40	3.0	5,000	均一延伸
40	3.0	500	均一延伸
80	3.0	30,000	均一延伸
120	3.0	30,000	均一延伸
120	3.5	30,000	均一延伸
120	4.0	30,000	均一延伸
160	3.5	30,000	均一延伸
200	3.0	30,000	均一延伸
215	3.0	30,000	均一延伸
220	3.0	30,000	破断

実施例 3

実施例 1 と同様のポリテトラメチレンテレ

フタレートを用いて得た異なる密度を有する未延伸フィルムを8000%/分の一定の延伸速度で1方向に延伸した際の延伸状況を第3表に示す。第3表から明らかなごとく、未延伸フィルムの密度によつて最適延伸温度範囲が異なっている。未延伸フィルムの密度の上昇に伴い延伸可能温度が上昇した。

第3表

未延伸フィルム密度 (g/cm <sup>3</sup> )	延伸温度 (°C)	延伸倍率 (倍)	延伸状況	式Tで計算された延伸温度
1.288	30	3.0	破断	T <sub>1</sub> ≥300
1.288	30	3.0	破断	T <sub>1</sub> ≥300
1.288	40	3.0	均一延伸	T <sub>1</sub> ≥300
1.288	50	3.0	均一延伸	T <sub>1</sub> ≥300
1.290	40	3.0	破断	T <sub>1</sub> ≥300
1.290	50	3.0	均一延伸	T <sub>1</sub> ≥300
1.290	60	3.5	均一延伸	T <sub>1</sub> ≥300
1.297	80	3.0	破断	T <sub>1</sub> ≥300
1.297	100	3.5	均一延伸	T <sub>1</sub> ≥300
1.305	110	3.0	破断	T <sub>1</sub> ≥300
1.305	120	3.5	不均一延伸	T <sub>1</sub> ≥300
1.305	130	4.0	均一延伸	T <sub>1</sub> ≥300
1.312	140	3.0	破断	T <sub>1</sub> ≥300
1.312	150	3.0	不均一延伸	T <sub>1</sub> ≥300
1.312	160	3.0	均一延伸	T <sub>1</sub> ≥300
1.321	190	3.0	破断	T <sub>1</sub> ≥300
1.321	205	3.0	均一延伸	T <sub>1</sub> ≥300
1.330	190	3.0	破断	T <sub>1</sub> ≥300
1.330	210	3.0	破断	T <sub>1</sub> ≥300
1.342	215	3.0	破断	T <sub>1</sub> ≥300

## 実施例 5

ポリテトラメチレンテレフタレート/ポリテトラメチレンイソフタレート-80/80(重量比)の未延伸フィルム(厚み180μ、融点194°C、2次転移点26°C、密度1.284)を120°Cで30,000%/分の速度で縦および横方向にそれぞれ5倍および3.5倍同時2軸延伸し、次いで170°Cで30秒間暴熱熱固定して均一なフィルムを得た。得られたフィルムの物性を第5表に示す。

第5表

透 明 度 (%)	89.9
破断強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	縦 13.5 横 12.4
破断伸度 (%)	縦 181 横 165
衝撃強度 (kg-cm/25μ)	6.5

## 実施例 6

厚み80μ、密度1.295のポリテトラメチレンテレフタレート未延伸フィルムを120°C

## 実施例 4

ポリテトラメチレンテレフタレート/ポリテトラメチレンイソフタレート-80/80(重量比)の共重合体(比粘度1.2)を255°Cで溶融してTダイより85°Cの冷却ロール上に押出し、厚さ80μ、融点222°C、2次転移点36°C、密度1.294の未延伸フィルムを得た。このフィルムを120°Cで縦横両方向にそれぞれ3倍同時2軸延伸し、次いで200°Cで20秒間暴熱熱固定して均一なフィルムを得た。得られたフィルムの物性を第4表に示す。

第4表

厚 さ (μ)	13.5	衝撃強度 (kg-cm/25μ)	7.1
密 度 (g/cm <sup>3</sup> )	1.297	耐折強度 (回)	258×10 <sup>4</sup>
透 明 度 (%)	89.2	引張伝播抵抗 (g/25μ)	13.6
ヘ ー ズ (%)	0.5	沸水収縮率 (%)	1.1
降伏強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	5.7	透 湿 度 (g/4/25μ/24hr)	34.4
降伏伸度 (%)	3.5	酸素透過係数 (ml-cm/4h-atm-cm <sup>2</sup> )	5.4×10 <sup>-10</sup>
破断伸度 (%)	165		

で8000%/分の速度で巾を一定に保つて縦方向に3倍延伸して均一なフィルムを得た。得られたフィルムは透明度88.9%、密度1.286、縦方向の降伏強度および破断強度はそれぞれ11.6kg/cm<sup>2</sup>および10.6kg/cm<sup>2</sup>を示した。

1字訂正

図面の簡単な説明

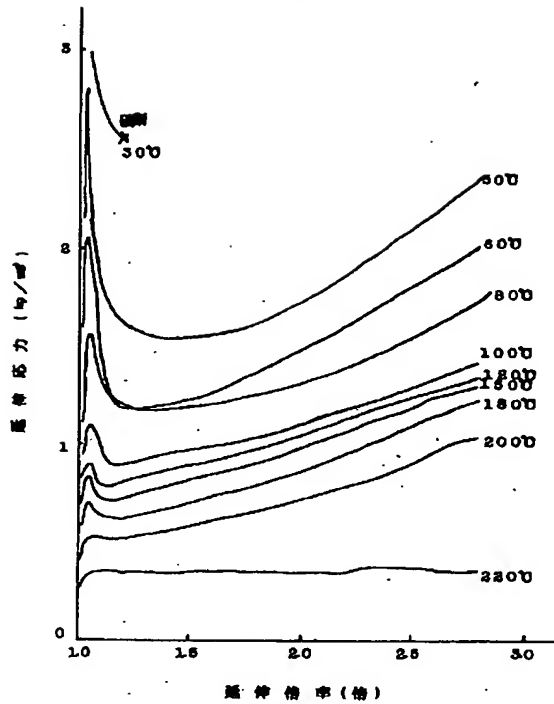
第1図はポリテトラメチレンテレフタレートの未延伸フィルムをテンターを用いて所定温度で縦横両方向に延伸した際の縦方向の延伸応力と延伸倍率との関係を示すものである。

第2図はポリテトラメチレンテレフタレートの未延伸フィルムを巾一定にして所定温度で延伸した際の延伸方向への配向係数と延伸温度との関係を示すものである。

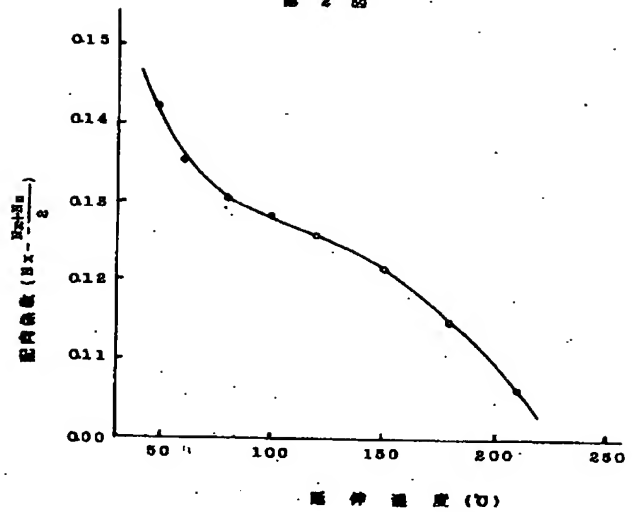
特許出願人 東洋紡織株式会社



第 1 図



第 2 図



5. 前記以外の発明者

住所 シンカフ シンカフ シンカフ  
滋賀県大津市本郷田町 1300番地の1  
氏名 松 渡 浩 一  
住所 シンカフ シンカフ シンカフ  
滋賀県大津市本郷田町 1300番地の1  
氏名 佐 野 ヒ コ イ  
住所 シンカフ シンカフ シンカフ  
滋賀県大津市本郷田町 495番地の1  
氏名 藤 井 芳 夫

手 続 補 正 書

昭和48年4月27日 / 字訂正

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

1. 事件の表示

昭和47年特許第13227号 / 字訂正

2. 発明の名称

ポリエステルフィルムの製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
大阪市北区堂島浜通4丁目6番地  
(316) 東洋紡績株式会社  
代表者 河 崎 邦 夫

4. 補正の対象

(1) 明細書の発明の詳述を説明の欄

(2) 図 面

5. 補正の内容

(1) 明細書第7頁第4, 5, 6行目

「分子の配向」を「分子の曲折率」と訂正。



(2) 同第16頁第4表

特開昭49-80178 (7)

「降伏伸度 $\epsilon_0.2$ 」と「破断伸度 $\epsilon_{100}$ 」  
との間に「破断強度 (kg/mm<sup>2</sup>) 10.8」を挿入。

(3) 第2図の縦軸の「 $R_x - \frac{R_x + R_y}{2}$ 」を「 $R_x - \frac{R_y + R_z}{2}$ 」と訂正。

